Untersuchungen

über die

Orthotoluylsäure

und

einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen

vorgelegt

von

Paul Bredt
aus Barmen.

Tübingen,
Druck von Ludwig Friedrich Fues.
1875.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0132

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fittig unternommen und sage ich hiermit diesem, meinem hochverehrten Lehrer für seine gütige Unterstützung, die er mir hierbei zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank.

Alle chemischen Verbindungen, deren Constitution uns bekannt, oder zum wenigsten annähernd bekannt ist, lassen sich in zwei Gruppen scheiden; in die Gruppe der Fettkörper, für die das Petroleum, und in die Gruppe der aromatischen Verbindungen, für die das Steinkohlentheeröl das Rohmaterial zur Gewinnung darbietet. Alle Fettkörper können wiederum als Derivate des einfachsten derselben, des Sumpfgases angesehen werden, während man die aromatischen Körper als Derivate des Benzols betrachten kann. Durch Combination der Radicale der Fettkörper und ihrer Substitutionsproducte mit den Radicalen der aromatischen Verbindungen entstehen gleichfalls noch eine Reihe von Körpern, die man je nach ihrem chemischen Verhalten als Substitutionsproducte der Fettkörper oder der aromatischen Verbindungen auffasst.

Jede aromatische Verbindung enthält sechs Kohlenstoffatome, gerade so unter sich verbunden, wie im Benzol, das Kohlenstoffgerüst des Benzols, der Benzolkern. Nach der Kekulé'schen Theorie von der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoff-

atome des Benzolkernes besitzt jedes der sechs Kohlenstoffatome noch eine verfügbare freie Verwandtschaftseinheit, so dass zur Bildung jener Additionsproducte, wie z. B. des Benzolhexachlorids eine vorhergegangene Lockerung der Bindung des Benzolkernes angenommen wird. Als Hauptbeweisgrund dafür, dass im Benzol selbst alle sechs Wasserstoffatome gleichwerthig sind, lässt sich anführen, dass von allen bekannten Verbindungen, die durch Vertretung von einem Wasserstoffatom durch ein einwerthiges Element oder Radical entstehen, nur eine einzige Modification dargestellt werden konnte. Allerdings gibt es jedoch eine ganze Anzahl von Monosubstitutionsproducten des Benzols, nämlich die, in denen ein Wasserstoffatom durch ein einwerthiges, zusammengesetztes oder substituirtes Radical ersetzt ist, und die einer Anzahl von Disubstitutionsproducten des Benzols metamer ist. Die Metamerie bei den Fettkörpern nun wird erklärt, erstens durch die verschiedene Lagerung sämmtlicher Kohlenstoffatome eines Moleküls gegen einander, dann zweitens durch eine verschiedene Lagerung der an das Kohlenstoffgerüste angelagerten Atome oder Atomgruppen gegenüber diesem Kohlenstoffgerüst, in sofern es eine Verschiedenheit bedingt, ob z. B. ein Chloratom an ein Kohlen-

stoffatom gebunden ist, welches mit 1, mit 2 oder 3 anderen Kohlenstoffatomen direct vereinigt ist. Bei den aromatischen Verbindungen ist bereits auf einen speciellen Fall der Metamerie eines Mono- mit einem Disubstitutionsproducte besonders hingewiesen worden, und später werden die Metamerieverhältnisse der Disubstitutionsproducte noch besonders in's Auge zu fassen sein. Alle Metamerieverhältnisse der aromatischen Verbindungen sind jedoch im Allgemeinen durch die Unveränderlichkeit des Benzolkernes charakterisirt, also können zur Erklärung der Metamerie nur diejenigen Atome oder Atomgruppen in Betracht gezogen werden, die ausser den mit sechs Verwandtschaftseinheiten begabten sechs Kohlenstoffatomen des Kerns in der Verbindung enthalten sind. Denn wie oben entwickelt, leiten sich alle aromatischen Verbindungen vom Benzol durch Ersatz von Wasserstoff durch andere Atome oder Atomgruppen ab.

Die Metamerie von Mono- und Disubstitutionsproducten ist zunächst in drei Fällen möglich,

1) wenn zwei gleiche einwerthige Atomgruppen so beschaffen sind, dass die eine ein Wasserstoffatom der anderen ersetzen kann;
2) wenn die einwerthige Atomgruppe eines Disubstitutionsproductes so beschaffen ist, dass

sich in ihr ein Wasserstoffatom durch ein einwerthiges Element vertreten lässt;

3) wenn zwei verschiedene Atomgruppen eines Disubstitutionsproductes so beschaffen sind, dass die eine ein Wasserstoffatom der anderen substituiren kann. Als Beispiel für diese drei Fälle möge dienen:

$$C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}, \quad C^6H^5C^2H^5.$$

$$C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}, \quad C^6H^5CH^2Cl$$

$$C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\CO\,OH\end{matrix}, \quad C^6H^5CH^2CO\,OH.$$

Versuchen wir nun, gestützt auf die Annahme der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol, die Theorie der Disubstitutionsprodukte des Benzols weiter zu entwickeln, so ergibt sich sofort, dass nur drei isomere Modificationen der Disubstitutionsproducte von zwei Atomen eines einwerthigen Elementes oder Radicals oder zweier Atome zweier einwerthiger Elemente oder Radicale, oder eines Atoms eines einwerthigen Elements oder eines einwerthigen Radicals, existiren können. Die Verschiedenheit dieser Modificationen ist bedingt durch die verschiedenartige relative Stellung der einwerthigen Elemente oder Radicale am

Benzolkern. Solche Verbindungen nun, bei denen die substituirenden einwerthigen Elemente oder Atomgruppen zu einander die Stellung 1 : 2 = 2 : 3 u. s. w. haben, das heisst an benachbarte Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden sind, nennt man Orthoverbindung; solche Verbindungen, bei denen die substituirenden einwerthigen Elemente oder Atomgruppen zu einander die Stellung 1 : 3 = 2 : 4 haben, also an solche Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden sind, welche durch ein Kohlenstoffatom von einander getrennt sind, nennt man Metaverbindungen; solche Verbindungen nun, bei denen die substituirenden einwerthigen Elemente oder Atomgruppen zu einander die Stellung 1 : 4 = 2 : 5 u. s. w. haben, in denen also dieselben an die beiden am weitesten von einander getrennten Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden sind, nennt man Paraverbindungen.

Nach dem Vorgange Kekulé's, der diese Theorie zuerst entwickelte, bezeichnet man den Rest des Benzols als die Hauptkette der Verbindungen, die damit verbundenen Atomgruppen als die Seitenketten. Die aromatischen Verbindungen mit einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette liefern bei ihrer Oxydation Benzoësäure oder Substitutionsproducte derselben, diejenigen mit zwei

Seitenketten Dicarbonsäuren oder Substitutionsproducte derselben.

Nun können nach dem Vorausgegangenen nur drei isomere Dicarbonsäuren des Benzols existiren. Das sind bekanntlich die Ortho-, die Meta- und Paraphtalsäure. Diese Säuren sind desshalb die Grundpfeiler für die Classificirung der Disubstitutionsproducte des Benzols, weil wir bei zweien derselben mit annähernder Sicherheit ihre Constitution kennen.

Bei der Orthophtalsäure nimmt man an, dass die zwei Atome CO—OH die Stellung 1 : 2 haben, weil diese Säure aus Naphtalin durch Oxydation entsteht. — Bei der Metaphtalsäure nimmt man an, dass die zwei Atome CO—OH die Stellung 1 : 3 haben, weil diese Säure durch glatte Reactionen aus dem Mesitylen oder Trimethylbenzol erhalten werden kann, bei dem eine symmetrische Stellung der drei Methylgruppen, also 1. 3. 5., seiner Entstehung aus Aceton halber höchst wahrscheinlich ist. Bei der Para- oder Terephtalsäure schreibt man den zwei Atomen CO—OH die Stellung 1 : 4 zu, da sie erstens von den zwei anderen Dicarbonsäuren völlig unterschieden ist und der Theorie sowie unserer jetzigen Erfahrung gemäss nicht mehr als drei Dicarbonsäuren des Benzols existiren. Je nachdem es daher gelingt, ein Di-

substitutionsproduct des Benzols durch glatte Reactionen in die Ortho-, resp. Meta-, resp. Paraphtalsäure überzuführen, nehmen wir an, dass die relative Stellung der substituirenden einwerthigen Radicale 1 : 2, resp. 1 : 3, resp. 1 : 4 ist.

Von den Tolylsäuren gibt es vier metamere Modificationen, von denen drei als Disubstitutionsproducte und eine als Monosubstitutionsproduct des Benzols aufgefasst werden müssen, und zwar liefert das Monosubstitutionsproduct bei der Oxydation Benzoësäure und die drei Disubstitutionsproducte bei der Oxydation die drei verschiedenen Phtalsäuren.

Im Jahre 1847 erhielt Noad [1]) durch Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Cymol eine Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C^8H^8O^2$ entsprach und die über 100° schmolz. Cannizzaro [2]) stellte im Jahre 1855 aus Benzylcyanid durch Kochen mit Kalilauge eine bei 76,5° schmelzende Säure von derselben Zusammensetzung dar. Die Spaltung der Vulpinsäure beim Kochen derselben mit Barythydrat, lieferte Strecker und Möller [3]) eine bei 76,5° schmelzende Säure $C^8H^8O^2$; die beiden letzteren Chemiker nannten

1) Annal. für Ch. Ph. 63, 281.
2) Ebendaselbst 119, 253.
3) Ebendaselbst 113, 64.

die Säure α-Toluylsäure. Bei der Oxydation entstand aus der α-Toluylsäure Benzoësäure. Strecker hat auf bezügliche Bemerkung Cannizzaro's die α-Toluylsäure für identisch mit der aus Benzylcyanid entstehenden, aber verschieden von der Noad'schen Säure erklärt. Diese α-Toluylsäure wurde im Jahre 1868 von Glaser und Radziszewski [1]) aus der Mandelsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und nachherigen Austausch des Broms in der gebildeten Phenylbromessigsäure gegen Wasserstoff, und von K. Kraut [2]) durch Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat neben Anicisensäure erhalten. Y. de Scheepper und Beilstein [3]) beschrieben 1865 eine Säure von der Formel $C^8 H^8 O^2$, deren Schmelzpunkt 176° war, die sie bei der Oxydation des Xylols mit Salpetersäure erhielten und die durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, Terephtalsäure lieferte. Scheepper und Beilstein halten diese Säuren für identisch mit der von Noad, dessen Angabe sie corrigiren. Dieselbe Säure erhielten nach einander Fittig [4]) durch Oxydation des Toluols (unrein, xylolhaltig) mit-

1) Zeitschr. für Ch. 1868. 140.
2) Ebendaselbst 1869. 147.
3) Annal. für Ch. Ph. 137, 301.
4) Zeitschr. für Ch. 1866. 36.

telst Salpetersäure, Kekulé [1]) aus flüssigem Bromtoluol (welches bekanntlich eine Mischung zweier isomerer Monobromtoluole ist), Natrium und Kohlensäure, Hurzel [2]) aus Terpentinöl durch Oxydation mit Salpetersäure, und endlich Merz [3]) aus dem durch Schmelzen von toluolsulfosaurem Kalium (bekanntlich einem Gemenge zweier Isomerer) mit Cyankalium darstellbaren Nitril.

Aus Xylol des Steinkohlentheeröls, welches nach den Versuchen von Fittig [4]) ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, und aus welchen V. de Schepper und Beilstein früher die Noad'sche Toluylsäure erhalten hatten, konnte Ahrens [5]) zwei Säuren darstellen, von welchen die eine mit der Toluylsäure Noad's übereinstimmt, während die andere nur isomer ist. Ahrens gab den Schmelzpunkt der letzteren zu 90—93° an, und nannte sie Isotoluylsäure; durch Oxydation erhielt er daraus Isophtalsäure, Bromxylol vom Siedepunkt 200—208° mit Chromsäure oxydirt, gab demselben Chemiker ein Gemisch zweier Säuren $C^8 H^7 Br O^2$, von welchen die eine ein schwerlösliches

1) Zeitschr. für Ch. 1866. 115.
2) Ebendaselbst 1866. 204.
3) Ebendaselbst 1868. 33.
4) Ebendaselbst 1869. 19.
5) Ebendaselbst 1869. 402.

Calciumsalz mit drei Molekülen Krystallwasser, die andere ein leicht lösliches Calciumsalz mit acht Molekülen Wasser liefert, die erste eine bei 205—206° schmelzende Säure, liess sich durch Behandlung ihrer wässrigen Lösung mit Natriumamalgam in Isotoluylsäure verwandeln. Wurtz [1]) stellte im Jahre 1869 durch Erhitzen eines Gemenges von Monobromtoluol mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam Toluylsäure, Schmelzpunkt 176—177° dar, verunreinigt mit einer anderen in Wasser leicht löslichen Säure. Später (Zeitschrift für Ch. 1870, 198) beschrieb Wurtz diese Säure genauer, er gab ihren Schmelzpunkt zu 90° an und erklärte sie identisch mit der Isotoluylsäure von Ahrens. Fittig machte hierzu die Bemerkung, dass diese Säure nicht Isotoluylsäure, sondern Orthotoluylsäure sei. Die Untersuchung des Pseudocumols hatte Fittig und Biber [2]) zur Entdeckung einer dritten Modification von Dimethylbenzol, nämlich des Orthoxylols geführt, welches durch Oxydation in die vierte Modification der Toluylsäuren, die Orthotoluylsäure überführt werden konnte. Den Schmelzpunkt dieser Säure gaben die Verfasser zu 102°

1) Zeitschr. für Ch. 1869. 385.

2) Ebendaselbst 1869. 496. Annal. für Ch. Ph. 156, 242.

an. Das Calciumsalz der Säure krystallisirte mit zwei Molekülen Krystallwasser in feinen Nadeln und war wie das Bariumsalz in Wasser leicht löslich. Durch Nitriren konnte eine Nitrosäure dargestellt werden, welche bei 145° schmolz.

Talwildarow [1]) erhielt bei der Behandlung des rohen Xylols mit Salpetersäure eine Toluylsäure, die bei 85° schmolz, deren Baryumsalz mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt und die er Pseudotoluylsäure nannte, die aber wahrscheinlich nichts anderes als unreine Isotoluylsäure war. P. Jannasch und H. Hübner [2]) haben dann Orthotoluylsäure aus Orthoxylol aus flüssigem Bromtoluol erhalten und gaben den Schmelzpunkt der sublimirten Säure zu 104° an. Aus Toluolsulfosäure, bekanntlich einem Gemenge von Ortho- und Paraverbindungen, stellten W. Ramsay und R. Fittig [3]) nach dem Verfahren von Merz ein Gemenge von Ortho- und Paratoluylsäure dar, welche durch Krystallisation ihrer Kalksalze aus Alkohol getrennt wurden.

Fittig [4]) theilte im Jahre 1872 Beobach-

---

1) Zeitschr. für Ch. 1870. 419.

2) Ebendaselbst 1871. 708.

3) Ebendaselbst 1871, 584.

4) Berliner Berichte 5, 954, ausführliche Abhandlung. Annal. für Ch. Ph. 168, 258.

tungen von Ramsay und Böttinger mit, aus denen hervorgeht, dass die Metatoluylsäure, welche W. Ramsay aus Monobromxylol durch Oxydation und nachherige Entbromung der entstandenen Bromtoluylsäure, und Böttinger aus Uvitinsäure erhalten hatte, aus Wasser krystallisirt bei 105° und nach der Sublimation bei 109—110° schmilzt. Ramsay hatte gefunden, dass metatoluylsaures mit paratoluylsaurem Calcium zusammen crystallisirt und dass es desshalb nicht möglich ist, die beiden Kalksalze durch Krystallisation zu trennen. In jüngster Zeit hat nun Weith [1]) eine Methode aufgefunden zur Überführung von Toluidin in Toluylsäuren und nach dieser Methode aus Pseudotoluidin Orthotoluylsäure und aus festem Toluidin Paratoluylsäure dargestellt. Ferner hat W. Weith [2]) die Orthotoluylsäure mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung in Phtalsäure verwandelt. Wenn nun auch in Folge der angeführten Arbeiten darüber kein Zweifel sein kann, dass die vier beschriebenen Säuren $C^8 H^8 O^2$ in Wirklichkeit die vier isomeren bilden, welche uns die Kekulé'sche Theorie der aromatischen Verbindungen anzeigt, und wenn es ferner auch mit voller Sicher-

1) Berliner Berichte 6, 418.
2) Br. 7. 1058.

heit festgestellt ist, dass die von Cannizzaro entdeckte und von Strecker α-Toluylsäure genannte Säure die Formel $C^6H^5CH^2CO-OH$ hat und dass weiter die von Noad zuerst, seitdem von verschiedenen Forschern auf verschiedene Weise dargestellte Toluylsäure in dieselbe Reihe wie Terephtalsäure gehört, also als Paratoluylsäure zu bezeichnen ist, wenn drittens die von Ahrens entdeckte Isotoluylsäure auf Grund ihrer Überführbarkeit in Isophtalsäure als Metatoluylsäure mit Sicherheit angesehen werden kann, und viertens die von Fittig und Biber aus Orthoxylol erhaltene Toluylsäure unzweifelhaft als zur Reihe der Orthoverbindungen gehörig angenommen werden darf, so schien es doch wünschenswerth, diese letzte Säure etwas schärfer zu characterisiren, so deutlich auch ihre Unterschiede von den isomeren zu erkennen sind. Zu diesem Zwecke wurden die nachstehend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Darstellung der Orthotoluylsäure.

Als Ausgangspunkte zur Darstellung der reinen Orthotoluylsäure diente das rohe Toluidin, ein Gemenge von Para- und Orthotoluidin. Um nun die Orthotoluylsäure von Paratoluylsäure rein zu erhalten, bieten sich zwei Wege dar: einmal

konnte das rohe Toluidin in seine beiden Competenten Ortho- und Paratoluidin zerlegt werden, nach der Angabe von Beilstein und Kuhlberg, deren Methode auf der verschiedenen Löslichkeit der Acettoluidine in Wasser beruht; dann konnte aus dem rohen Toluidin das Gemisch von Para- und Orthotoluylsäure dargestellt werden, welche dann nach den Angaben von Fittig und Ramsay mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Kalksalze in Alkohol von bestimmtem Procentgehalt von einander zu trennen waren.

Nach beiden Methoden wurde gearbeitet. — Rohes Toluidin wurde zunächst mehrere Stunden lang mit der äquivalenten Menge Eisessig am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, das gebildete Acettoluid abdestillirt und was von 280—320 übergieng in der vierfachen Menge Eisessig gelöst; das Ganze in achtzig Theile Wasser gegossen, wobei sich das Paratoluidin ausscheidet, während das Orthotoluidin ungelöst bleibt.

Die von dem Paratoluidin abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, das so erhaltene Acetorthotoluidin zur Abscheidung der freien Base mit Kalilauge destillirt und durch fractionirte Destillation die reine Verbindung erhalten. Zur Darstellung der Säure wurde nach der Methode von W. Weith zuerst der Sulfoharnstoff, dann

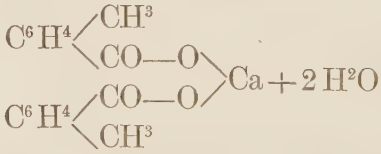
das Senföl, hieraus das Nitril und daraus die Säure bereitet. Das reine Orthotoluidin wurde zur Darstellung des Sulfoharnstoffes eine Stunde lang mit alkoholischem Kali und überschüssigem Schwefelkohlenstoff im Wasserbade am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, dann wurde der Alkohol und überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt und die Lösung in salzsaures Wasser gegossen, wobei sich der Sulfoharnstoff abschied. Durch Destillation dieses Harnstoffes mit concentrirter rauchender Salzsäure wurde das Senföl erhalten. Zur Darstellung des Nitrils wurde das Senföl mit frisch, durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff bereitetem Kupferpulver eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt, und das gebildete Nitril abdestillirt, und dann fractionirt destillirt. Das so erhaltene Nitril wurde nun mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang auf 200° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich die Toluylsäure in langen Spiessen mit Salmiak verunreinigt aus. Die abfiltrirte Säure wurde mit kohlensaurem Natron etwas erwärmt, dann abfiltrirt, und aus dieser Lösung die reine Säure mit Salzsäure gefällt. — Da nun bei der Darstellung des reinen Orthotoluidins gefunden wurde, dass nur Spuren von Paratoluidin in dem Pseudotoluidin enthalten waren, so konnte das Pseudotoluidin

direct in den Sulfoharnstoff verwandelt, und daraus also die Säure nach der soeben beschriebenen Methode dargestellt worden. Die so erhaltene Säure enthält natürlich noch etwas Paratolylsäure, die beiden Säuren werden dann nach der vorher von Fittig und Ramsay angegebenen Methode getrennt. Das Kalksalz wird dargestellt, indem die Säure mit fein gepulvertem Kalkspath und Wasser gekocht wird, dann abfiltrirt und zur Trockne eingedampft. Das zurückgebliebene Salz wird aus Alkohol (88—89° Tralles) umkrystallisirt und die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Freie Säure.

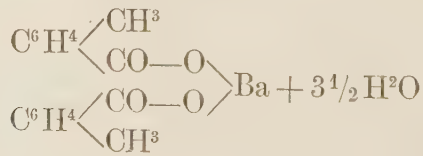
Die so erhaltene Säure krystallisirt in schönen weissen Nadeln. Schmelzpunkt 102°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz



krystallisirt in leicht löslichen Nadeln.

Baryumsalz.

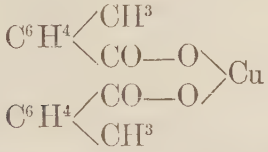


Das Baryumsalz wurde erhalten durch Kochen der Säure mit reinem kohlensaurem Baryum. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung konnte es nicht krystallinisch erhalten werden, sondern erstarrte syrupförmig. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. 0,230 Gr. des schön krystallisirten lufttrocknen Salzes verloren bei 130°, 0,031 Wasser.

0,3185 desselben Salzes gaben 0,182 $BaSO_4$ = 0,10701 Ba.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C^8H^7O^2)^2$.	270.	—	—
Ba . .	137.	33,59.	33, 66.
$3^1/_2H^2O$.	63.	13,40.	13, 47.

Kupfersalz.



Das Kupfersalz entstand als schöner grüner Niederschlag, indem zu einer Lösung des Kalksalzes eine Lösung von Kupferchlorid gesetzt wurde. Es ist in kaltem sowie in heissem Wasser ganz unlöslich.

Silbersalz.

Das Silbersalz wurde als weisser Niederschlag erhalten, indem zu der Lösung des Kalksalzes eine Lösung von salpetersaurem Silber gesetzt wurde. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in schönen Nadeln. 0,1805 Gr. des Salzes gaben 0,0805 Ag.

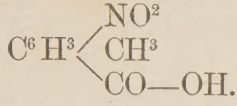
	Berechnet:		Gefunden:
$C^8H^7O^2$	135	—	—
Ag . .	108	44,44	44,85.

Orthotoluylsäure-Äther.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO—O—C^2H^5\end{cases}$$

Reine Toluylsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet; dann wurde am aufwärts gerichteten Kühler auf dem Wasserbade zur Verjagung der Salzsäure erhitzt und der überschüssige Alkohol abdestillirt. Aus dieser Lösung wurde der Äther mit Wasser abgeschieden. Er ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 223—25°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Durch starke Abkühlung konnte er nicht fest erhalten werden. Der Versuch, den Äther durch Nitriren mit rauchender Salpetersäure in einen krystallinischen Nitrotoluylsäure-Äther zu verwandeln, gelang nicht.

Nitroorthotoluylsäure.

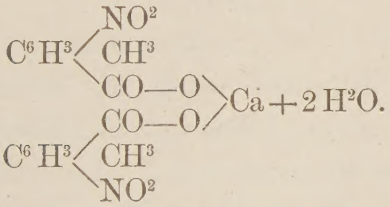


Die Nitroorthotoluylsäure wurde dargestellt, indem die Orthotoluylsäure in reiner concentrirter Salpetersäure so lange erwärmt wurde, bis alle Säure gelöst war; beim Erkalten scheidet sich die Nitrosäure dann krystallinisch aus.

Die Nitroorthotoluylsäure krystallisirt in Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich.

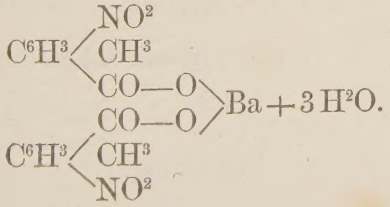
Schmelzpunkt 145°.

Kalksalz.



Das Kalksalz wurde schon früher dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Barytsalz.

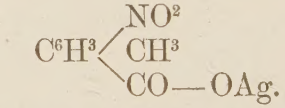


Das Barytsalz wurde erhalten, indem die Nitrosäure mit reinem kohlensaurem Baryum neutralisirt wurde. Es krystallisirt aus Wasser sowie aus Alkohol in Nadeln.

0,2495 des krystallisirten lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0243 H^2O; 0,2143 desselben Salzes gaben 0,0910 $BaSO_4$ = 0,0534 Ba.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C^8H^7NO^2O^2)^2$.	360.		
Ba	137.	24,86	24,91.
$3H^2O$ . . .	54.	9,76	9,74.

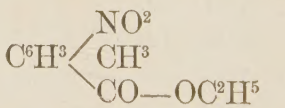
Silbersalz.



Das Silbersalz wurde als weisser Niederschlag erhalten, indem zu einer Lösung des Baryumsalzes eine Lösung von salpetersaurem Silber gesetzt wurde. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich. 0,1165 g. des Salzes gaben 0,0444 Ag.

	Berechnet:		Gefunden:
$C^8H^7NO^2O^2$	288.		
Ag . . .	108.	37,50.	38,10%.

Nitrotoluylsäure-Äther.



Reine Nitrosäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann wurde an aufwärts gerichtetem Kühler auf dem Wasserbade die Salzsäure verhagt und der überschüssige Alkohol abdestillirt. Aus dieser Lösung wurde der Äther mit Wasser ausgefällt. Der Nitrotoluyl-Äther ist eine fast farblose Flüssigkeit, in kaltem, sowie in warmem Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Er siedet fast ohne Zersetzung bei ungefähr 300°, und erstarrt bei starker Abkühlung krystallinisch.

Zur übersichtlichen Vergleichung der vier Säuren $C^8H^8O^2$ und ihrer nächsten Verwandten diene nachstehende Tabelle:

Schmelzpunkt	76,5.	178.	109—110.	102.
Löslichkeit .	In breiten glänzenden Nadeln.	Farblose feine nadelförmige Krystalle.	Farblose Nadeln.	In langen haarfeinen Nadeln.
Kalksalz . .	Schwer krystallisirbares Salz.	$3H^2O$, glänzende farblose Nadeln.	$3H^2O$ glänzenden Spiessen.	$2H^2O$ in leicht löslichen Nadeln.
Barytsalz . .	Schwer krystallisirb. Salz.	$4H^2O$, feine Nadeln.	$2H^2O$ glänz. Blättchen.	$3^1/_2H^2O$; in Nadeln.
Kupfersalz .	Hellgrüner Niederschlag.	Hellblauer Niederschlag.		Grüner Niederschlag.
Silbersalz .	Feine farblose Blättchen.	Kleine Nadeln.		Kleine Nadeln.
Äther . . .	Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 226^0.	Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 228^0.		Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 223—225.
Nitrosäure .	Fast farbl. nadelförm. Krystalle. Schmelzp. 114^0.	Forblose Nadeln. Schmelzp. 189—190.		Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 145.
Nitrokalksalz		Rhombische Säulen.		$2H^2O$; in Nadeln.
Nitrobarytsalz		$4H^2O$, farblose Nadeln.		$3H^2O$; in Nadeln.
Nitrosilbersalz	Gelblicher Niederschlag.	Federartige Krystalle.		Weisser Niederschlag.
Nitro-Äther .	Rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 64^0.	Lichtgelbe Krystalle.		Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt ungefähr 300^0; erstarrt bei niederer Temperatur krystallinisch.